

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-171626

⑬ Int. Cl.⁴

B 01 D 53/36
39/14
B 01 J 23/40

識別記号

104

庁内整理番号

Z-8516-4D
B-6703-4D
A-8017-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)7月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ディーゼルエンジン排ガス浄化方法

⑯ 特 願 昭62-329532

⑰ 出 願 昭62(1987)12月28日

⑱ 発 明 者 池 田 康 生 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑲ 発 明 者 堀 内 真 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
⑳ 発 明 者 斉 藤 皓 一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内
㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

明 細 書

1. 発明の名称

ディーゼルエンジン排ガス浄化方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガスフィルター機能を有する耐火性3次元構造体に多孔性無機物および白金、ロジウム、パラジウムのうちから選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持した触媒体に硫黄含有率0.05重量%以下の内燃機関用燃料を使用したディーゼルエンジン排ガスを通過させることを特徴とするディーゼルエンジン排ガスの浄化方法。

(2) 耐火性3次元構造体が、セラミックフォーム、ワイヤメッシュ、金属発泡体または、目封じ型セラミックハニカムである特許請求の範囲(1)項記載の方法。

(3) 貴金属を触媒体1リットル当り0.1～7.0g担持した特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(4) 多孔性無機物がアルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアからなる群から選ばれた

少なくとも1種の酸化物である特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(5) 耐火性3次元構造体が、目封じ型セラミックハニカムである特許請求の範囲(2)の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はディーゼルエンジン排ガス浄化方法に関する。さらに詳しくは、本発明は閉所作業用ディーゼルエンジン排ガス中の炭素系微粒子(パティキュレート)、一酸化炭素(CO)及びガス状炭化水素(HC)の浄化にすぐれ、かつ、有害な硫黄酸化物(SO₂とその酸化物ミストであるSO₃ミスト)の排出量が少く、ほとんどの有害物質を取り除くことができるディーゼル排ガス浄化方法に関する。

[従来の技術]

近年、トンネル工事、地下工事、屋内工事等の閉所作業において、ディーゼルエンジンから排出される各種の有害物質が、人間の健康上に悪影響

を与えることが、一般の場所に比べ問題となっている。

したがって、このような閉所作業用を使用されるディーゼルエンジンの排ガスの浄化が求められている。

従来、閉所作業用のディーゼルエンジンには、 Al_2O_3 粒子にPt等の貴金属を担持した、いわゆるペレット触媒をコンバーターに充填した排ガス浄化装置が使用されていたが、この方法では、CO、HCの浄化はできるが、パティキュレート^Cの浄化と SO_2 、 SO_3 ミストの発生を低減することができなかった。

一方、一般のディーゼル排ガス中のパティキュレート浄化用触媒としては、モリブデン、バナジウム等（特開昭59-82944号公報）、貴金属（特公昭43-26459号公報）等が触媒活性成分として用いられている。また、 SO_3 ミストの発生を抑え、パティキュレート燃焼のできる触媒としては、特開昭60-222146号、特開昭59-36543号に開示されている。

とて、 SO_2 SO_3 のミストの発生が低減されかつ、その排ガスを貴金属を担持したフィルター機能を有する触媒体に通すことにより、排出されるパティキュレートのみならずCO、HCが浄化されることを見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明はガスフィルター機能を有する耐火性3次元構造体に多孔性無機物および白金、ロジウム、パラジウムのうちから選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持した触媒体に硫黄含有率0.05重量%以下の内燃機関用燃料を使用したディーゼルエンジン排ガスを通過させることを特徴とするディーゼルエンジン排ガスの浄化方法である。

上記の内燃機関用燃料とは、硫黄含有率0.05重量%以下で、沸点範囲が約120～400℃の石油製品をさし、そのうち低沸点のものは、灯油であり、高沸点のものは脱硫して所定の硫黄含有率以下にした軽油もしくは、重油である。

貴金属は、白金、ロジウムおよびパラジウム●●からなる群から選択される1種もしくは、それらを組み合わせて用いられ、触媒体1リットル

しかし、これらの技術では、燃料の軽油中には硫黄が含まれるため、 SO_2 、 SO_3 ミストの発生を抑えることはできなかった。

したがって、現在までに、パティキュレート、CO、HCの浄化と同時に SO_2 SO_3 ミストの発生を低減することのできる技術は、見いだされていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従って、本発明の目的はディーゼルエンジン排ガス中のパティキュレートCO、HC^Cを同時に浄化するとともに SO_2 、 SO_3 ミストの発生を低減する方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は閉所作業において用いられるディーゼルエンジン排ガスを浄化する方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の目的を達成するために、ディーゼルエンジンの燃料として従来の軽油（硫黄含有率0.2～1.0重量%）に替えて、硫黄含有率0.05重量%以下の内燃機関用燃料を使用するこ

当り0.1～7.0g、好ましくは、0.5～3.0g担持される。

多孔質無機物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、アルミナージルコニア、アルミナーチタニア、シリカージルコニア、シリカーチタニア、チタニアージルコニア等が用いられるが、これに限定されるものではない。

耐火性3次元構造体としては、日本硝子機製のコーゼライト質で入口、出口が互い違いに目封じされたいハニカム状モノリス担体（以下、プラグハニカムという）、ブリジストン機製のコーゼライト質のセラミックフォーム担体、市販の金属発泡体で目の大きさが20～30メッシュの担体、ワイヤメッシュ担体が用いられる。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例と比較例とを示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

ボールミル中に活性アルミナ粉末500gとイ

オン交換水500gを加え、一晩湿式粉碎して得られたスラリーに、イオン交換水750gを加え、このスラリーにコージェライト製のハニカム構造体で両端面の隣接する各孔を互い違いに閉塞させ隔壁からのみガスを通過させるようにした目封じ型ハニカム（プラグハニカム、144mm、φ152mm¹、100セル/平方インチ）を没し、引き上げ、余分のスラリーを吹きはらい、120℃の熱風で1時間乾燥後、500℃で2時間焼成し、アルミナ換算で100g被覆した担体を得た。

白金を4.3g含有するジニトロジアミノ白金の硝酸溶液をイオン交換水2500mlで稀釈し、80℃に保温する。この中に、得られた担体を入れ、上下動しながら白金を担体に吸着させる。余分の水を吹きはらって、120℃1時間乾燥、500℃で2時間の焼成し、白金が4.3g担持された触媒体（A）を得た。

実施例 2

実施例1のアルミナに代えて、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ-ジルコニア、ジルコニア

ルミナが100g、白金が42g担持された触媒体（G）を得た。

実施例 5

実施例4の白金の代りに、白金を15g含有する塩化白金酸溶液とパラジウム6gを含有する硝酸パラジウム溶液を用いて、実施例5と同様の手順でアルミナが100g、白金が3g、パラジウムが1.2g担持された触媒体（H）を得た。

比較例 1

メタバナジン酸アンモン480gとシュウ酸1040gをイオン交換水で溶かしながら2500mlに稀釈し、これに、実施例1で得たアルミナ被覆担体を没し、余分の溶液を吹き飛ばし、120℃の熱風で1時間乾燥後、500℃焼成し、五酸化バナジウム換算で45g担持された触媒体（I）を得た。

実施例 6

排気量2.8l、4気筒のディーゼルエンジンの排気口に、コンバーターに装荷した触媒体を付け、硫黄含有率0.02重量%の灯油を用い触媒体（A）

-シリカ粉体を用いて実施例1の方法により触媒体（B）（C）（D）（E）を得た。

実施例 3

実施例1において白金に代えて、白金3.9g含有するジニトロジアミノ白金の硝酸溶液とパラジウム0.1g含有する硝酸パラジウムの溶液を用いた以外は実施例1の方法に準じて触媒体（F）を得た。

実施例 4

白金を21g含有する塩化白金酸溶液をイオン交換水で400mlに稀釈し、この中にアルミナ粉体500gを入れ、均一に混合し、120℃1時間の乾燥、500℃で2時間焼成をして、白金アルミナ粉体を得た。

この粉体521gをイオン交換水521gと一緒に、ボールミルで一晩湿式粉碎し、得られたスラリーに、イオン交換水786g加え、これに、実施例1で用いたプラグハニカムを没し、引き上げ、余分のスラリーを吹きはらい、120℃の熱風で1時間乾燥後、500℃で2時間焼成し、ア

〜（I）を評価した。

評価条件：CO、HCについては、エンジン回転数2700rpm、トルク1.8kg・m、触媒体入口温度300℃での入口ガス、出口ガスの各々の濃度を測定し、下記の算出式より各転化率を求めた。

分析方法として、CO濃度分析には非分散型赤外分析計、HCについては、ディーゼル排ガス用高温HC計を用いた。

$$\text{CO転化率}(\%) = (1 - \text{出口CO濃度} / \text{入口CO濃度}) \times 100$$

$$\text{HC転化率}(\%) = (1 - \text{出口HC濃度} / \text{入口HC濃度}) \times 100$$

SO₂、SO₃ミストについては、エンジン回転数2700rpm、トルク9.1kg・m触媒体入口温度500℃での入口ガス、出口ガスのSO₂濃度を非分散型赤外分析計で測定し、下記の算出式によりSO₂、SO₃ミストの濃度を求めた。

$$\text{SO}_3 \text{ ミスト (ppm)} = \text{入口SO}_2 \text{ 濃度} - \text{出口SO}_2 \text{ 濃度}$$

特開平1-171626 (4)

第 1 表

SO_3 濃度 (ppm) = 出口 SO_2 濃度

パティキュレート浄化率は、回転数 2700rpm、トルク 9.1 kg・m 触媒体入口温度 500℃における入口ガス、出口ガスの各汚染度をディーゼルスモークメーターにより測定し、以下の算出式により求めた。

$$\text{パティキュレート浄化率 (\%)} = (1 - \frac{\text{出口汚染度}}{\text{入口汚染度}}) \times 100$$

得られた結果を第 1 表に示した。

試験した 触媒体	CO転化率 (%)	HC転化率 (%)	SO ₂ 濃度 (ppm)	SO ₃ ミスト 濃度 (ppm)	パティキュレート 浄化率 (%)
A	98	84	0	5	92
B	97	83	1	4	91
C	98	85	0	5	93
D	98	86	0	5	93
E	97	85	1	4	91
F	96	85	2	3	92
G	96	84	1	4	92
H	95	84	2	3	91
I	3	3	5	0	93

実施例 7

実施例 6 の灯油に替えて、硫黄含有率 0.03 重量% の軽油を用いて同様の評価をした。得られた結果を第 2 表に示した。

第 2 表

試験した 触媒体	CO転化率 (%)	HC転化率 (%)	SO ₂ 濃度 (ppm)	SO ₃ ミスト 濃度 (ppm)	パティキュレート 浄化率 (%)
A	97	83	1	7	92
B	96	83	2	6	92
C	97	83	2	6	91
D	96	82	3	5	93
E	95	82	3	5	91
F	95	82	4	4	92
G	96	83	2	6	91
H	95	82	3	5	90
I	2	3	8	0	92

比較例 2

(硫黄含有率 0.15 重量%)

実施例 6 の灯油に替えて、市販の軽油を用いて同様の評価をした。得られた結果を第 3 表に示した。

第 3 表

試験した 触媒体	CO転化率 (%)	HC転化率 (%)	SO ₂ 濃度 (ppm)	SO ₃ ミスト 濃度 (ppm)	パティキュレート 浄化率 (%)
A	96	82	16	107	93
B	95	83	20	103	91
C	96	82	19	104	92
D	94	83	17	106	93
E	95	82	25	98	92
F	95	83	43	80	93
G	94	83	20	103	92
H	93	82	47	76	91
I	2	3	123	0	92

手 続 補 正

昭和63年12月22日

特許庁長官 吉田文雄 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第329532号

2. 発明の名称

ディーゼルエンジン排ガス浄化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 剛

(連絡先)

〒108

東京都港区三田3丁目1番3-6号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03 - 798 - 7071 (代表)



「……用いられる。」の次に、以下の記載を追加する。

「これらのガスフィルター機能を有する耐火性3次元構造体の形状、目の大きさ、および容積等は、ディーゼルエンジン排ガス中に含まれるパティキュレートの種類、パティキュレートの浄化量、エンジン排ガスの背圧および担持される触媒量により適宜選択されるものである。」

4. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第5行において、

「……と同時にSO₂ SO₃ ミストの」を

「……と同時にSO₂、SO₃ ミストの」

に訂正する。

(2) 同第5頁第1行において、

「とで、SO₂ SO₃ のミスト……」を、

「とで、SO₂、SO₃ のミスト……」に

訂正する。

(3) 同第6頁第9行において、

「……日本硝子製の」を、

「……日本硝子製の」に訂正する。

(4) 同第6頁第14行において、

「……目の大きさが20～30メッシュの

組」を、

「……目の大きさが6～30メッシュの組」

に訂正する。

(5) 同第6頁第15行において、